



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 01 401 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 100 01 401.1
㉔ Anmeldetag: 14. 1. 2000
㉕ Offenlegungstag: 19. 7. 2001

㉙ Int. Cl.⁷:
C 07 C 7/148
C 07 C 7/04
C 07 C 11/00
C 07 C 11/06
C 07 D 301/19

DE 100 01 401 A 1

㉙ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉚ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

㉛ Erfinder:
Teles, Joaquim Henrique, Dr., 67122 Altrip, DE;
Rehfinger, Alwin, Dr., 67112 Mutterstadt, DE;
Baßler, Peter, Dr., 68519 Viernheim, DE; Rieber,
Norbert, Dr., 68259 Mannheim, DE; Hefner, Werner,
Dr., 68623 Lampertheim, DE; Wenzel, Anne, 76344
Eggenstein-Leopoldshafen, DE; Rudolf, Peter, Dr.,
68526 Ladenburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉜ Verfahren zur Aufarbeitung eines Alken und Sauerstoff umfassenden Gemisches

㉝ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung eines Gemisches (G1), umfassend ein Alken und Sauerstoff, in dem
(i) Sauerstoff nicht-destillativ aus dem Gemisch (G1) unter Erhalt eines Gemisches (G2) entfernt wird und
(ii) aus dem Gemisch (G2) das Alken destillativ abgetrennt wird.

DE 100 01 401 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung eines Gemisches, das mindestens ein Alken und Sauerstoff enthält, wobei der Sauerstoff durch ein geeignetes Verfahren vor der destillativen Abtrennung des Alkens aus dem Gemisch entfernt wird. Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung ein integriertes Verfahren, in dem Propylenoxid aus einem Hydroperoxid, bevorzugt Wasserstoffperoxid, und Propen hergestellt wird, wobei ein Gemisch anfällt, das Propen und Sauerstoff enthält und nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgearbeitet wird.

Bei Verfahren, in denen Gemische aus einem Alken und Sauerstoff anfallen, ist es in zahlreichen Verfahrensführungen erwünscht, das Alken aus diesem Gemisch abzutrennen und gegebenenfalls aus prozeßökonomischen Gründen wieder in eine Verfahrensstufe rückzuführen. Ein Problem, das sich bei diesen Verfahren stellt, ist die Entstehung von zündfähigen Gemischen, die es selbstverständlich aus sicherheitstechnischen Aspekten unter allen Umständen zu vermeiden gilt.

Ein Verfahren, bei dem dieses Problem insbesondere auftritt, ist die Herstellung von Propylenoxid, einem wichtigen Zwischenprodukt der chemischen Industrie, ausgehend von Propen und Wasserstoffperoxid. Im Zuge der Produktaufbereitung wird in diesem Verfahren bevorzugt nicht-umgesetztes Propen aus dem Rohaustrag der Epoxidierung abgetrennt und in das Verfahren als Edukt rückgeführt. In einer möglichen Ausführungsform wird hierbei dieser Rohaustrag einer Destillation unterworfen, wonach das Rohprodukt in eine Leichtsiederfraktion, die Propen und Verbindungen mit einem niedrigeren Siedepunkt als Propen enthält, und eine Schwertsiederfraktion, die das Propylenoxid und Verbindungen mit einem höheren Siedepunkt als Propen enthält, aufgetrennt wird. In dieser Leichtsiederfraktion sammelt sich nun unter anderem Sauerstoff in einer Konzentration an, die die Leichtsiederfraktion zu einem zündfähigen Gemisch macht, das ein ernstes Sicherheitsrisiko darstellt. Das Risiko ist umso mehr zu beachten, als, wie bereits oben beschrieben, eine Prozeßanforderung ist, daß nicht-umgesetztes Propen wieder rückgeführt werden soll und damit die Leichtsiederfraktion wiederum, beispielsweise destillativ, aufbereitet werden soll.

Um dieses Problem zu lösen, schlägt die EP-B 0 719 768 vor, bei der destillativen Abtrennung von Propen aus dem Leichtsiedergemisch im oberen Teil der Trenneinrichtung einen inerten Stoff mit einem Siedepunkt, der niedriger als der von Propen ist, bevorzugt Methan, in einer solchen Menge zuzugeben, daß der Sauerstoff bis zu einer Konzentration verdünnt ist, bei der das Gemisch nicht mehr zündfähig ist. Bei dieser Verfahrensführung muß demgemäß in die Trenneinrichtung die Verdünnungskomponente zugegeben werden, wobei außerdem ein Lösungsmittel zugesetzt werden muß, mit dem das Propen aus der Leichtsiederfraktion herausgewaschen wird.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren bereitzustellen, das es ermöglicht, Gemische, die Alken und Sauerstoff umfassen, auf einfachem und sicherem Weg aufzubereiten.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Aufarbeitung eines Gemisches (G1), umfassend ein Alken und Sauerstoff, in dem

- (i) Sauerstoff nicht-destillativ aus dem Gemisch (G1) unter Erhalt eines Gemisches (G2) entfernt wird und
- (ii) aus dem Gemisch (G2) das Alken destillativ abgetrennt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird hierbei als Gemisch (G1) ein gasförmiges Gemisch nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgearbeitet.

Selbstverständlich kann das Gemisch (G1) auch zwei oder mehr voneinander verschiedene Alkene enthalten. In diesem Fall ist es unter anderem denkbar, daß bei der Sauerstoff-Entfernung eines oder mehrere der Alkene zu einer oder mehreren anderen Verbindungen umgesetzt wird, solange gewährleistet ist, daß in dem Gemisch (G2) das gewünschte Alken vorliegt.

Im allgemeinen gibt es bezüglich der nicht-destillativen Methoden, mit denen Sauerstoff aus dem Gemisch (G1) entfernt wird, keine Einschränkungen, solange gewährleistet ist, daß bei dieser Entfernung das im Gemisch (G1) enthaltene Alken, das im Gemisch (G2) enthalten sein soll, nicht in nennenswertem Umfang zu einem unerwünschten Produkt umgesetzt wird.

Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren Sauerstoff durch Verbrennung entfernt. Ebenso bevorzugt wird eine Ausführungsform, gemäß der das Gemisch (G1) Reaktionsbedingungen unterworfen wird, bei denen der im Gemisch enthaltene Sauerstoff mit einer geeigneten chemischen Verbindung reagiert.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß gemäß (i) Sauerstoff

- durch Verbrennen des Sauerstoffs oder
- durch Umsetzen des im Gemisch (G1) enthaltenen Sauerstoffs mit mindestens einer geeigneten chemischen Verbindung oder
- durch eine Kombination aus diesen Methoden

aus dem Gemisch (G1) entfernt wird.

Was die Kombination der vorbeschriebenen Methoden anbelangt, so ist es prinzipiell denkbar, die beiden Methoden, bei geeigneten Reaktionspartnern, gleichzeitig anzuwenden, so daß der Sauerstoff sowohl verbrannt wird als auch durch Reaktion mit einer geeigneten Verbindung verbraucht wird. Ebenso können die beiden verschiedenen Verfahrensführungen hintereinander in beliebiger Reihenfolge erfolgen, wobei jede Methode auch zwei- oder mehrfach durchgeführt werden kann.

Was die Verbrennung anbelangt, so sind prinzipiell sämtliche möglichen Verfahrensführungen denkbar, solange gewährleistet ist, daß das Alken, das im Gemisch (G1) vorliegt, nicht zu unerwünschten Produkten reagiert. Unter anderem kann die Verbrennung von Sauerstoff ohne Einsatz eines Katalysators erfolgen. Hinsichtlich dieser unkatalytischen Verbrennung sind sämtliche hierfür geeigneten Reaktoren einsetzbar. Bevorzugt wird beispielsweise bei Temperaturen von mehr als 300°C und bei Drücken im Bereich vom Atmosphärendruck gearbeitet, wobei als Reaktoren beispielsweise Rohrreaktoren mit beispielsweise inerter Schüttung eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Verbrennung des Sauerstoffs, der im Gemisch (G1) enthalten ist, unter Einsatz mindestens eines geeigneten Katalysators. Hierfür sind sämtliche geeigneten Katalysatoren oder Katalysatorgemische einsetzbar. Bevorzugt werden unter anderem Edelmetalle wie beispielsweise Pt, Rh oder Pd, die auf geeigneten Trägern wie beispielsweise Metalloxiden aufgebracht sein können. Beispielsweise werden auf Al_2O_3 geträgerte Pd-Katalysatoren eingesetzt. Ebenso sind auch Kupferchromit-Katalysatoren zu nennen. Unter anderem seien hier etwa die kommerziell erhältlichen Katalysatoren R0-25/50 S6, R0-20/47 K2-4 beziehungsweise R3-20 S6 der Firma BASF AG zu nennen.

Die Temperaturen, die bei der katalytischen Verbrennung des Sauerstoffs, der im Gemisch (G1) enthalten ist, angewendet werden, können den Erfordernissen des jeweiligen Verfahrens, insbesondere der Zusammensetzung des Gemisches (G1) und der Art des verwendeten Katalysators angepaßt werden. Im allgemeinen liegen die Temperaturen im Bereich von 200 bis 650°C und bevorzugt im Bereich von 280 bis 580°C.

Was den Reaktor oder die Reaktoren anbelangt, in denen die katalytische Verbrennung stattfindet, so sind sämtliche geeigneten Reaktoren einsetzbar. Unter anderem bevorzugt sind beispielsweise Rohrreaktoren wie beispielsweise Rohrbündelreaktoren oder Schachtreaktoren.

Die Verweilzeit des Gemisches (G1) in den vorstehend beschriebenen Reaktoren bei den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen kann den Erfordernissen des jeweiligen Verfahrens angepaßt werden. Unter anderem kann durch die spezifische Wahl der Verweilzeit diejenige Sauerstoffmenge beeinflußt werden, die aus dem Gemisch (G1) entfernt wird. So ist es beispielsweise denkbar, daß das Gemisch (G2), das nach der Verbrennung von Sauerstoff, der im Gemisch (G1) enthalten ist, erhalten wird, noch eine bestimmte Restmenge Sauerstoff enthalten soll oder kann, die für eine eventuelle weitere Aufarbeitung des Gemisches (G2) unkritisch ist. Aus prozeßökonomischen Gründen ist es daher prinzipiell denkbar, daß das Gemisch (G2) eine gewisse Sauerstoff-Restkonzentration aufweist.

Wie bereits oben erwähnt, ist es denkbar, daß der Sauerstoff in zwei oder mehr Stufen aus dem Gemisch (G1) durch Verbrennung entfernt wird. So ist es unter anderem denkbar, daß aus dem Gemisch (G1) in einer ersten Stufe unter Verwendung eines ersten Katalysators Sauerstoff durch Verbrennen entfernt wird und aus dem resultierenden Gemisch Sauerstoff unter Verwendung eines zweiten Katalysators entfernt wird, wobei die Reaktionsbedingungen in der ersten und der zweiten Stufe beispielsweise hinsichtlich Temperatur oder Verweilzeit des jeweiligen Reaktionsgutes im Reaktor gleich oder verschieden voneinander sein können. Weiter können die unterschiedlichen Stufen in einem oder auch in mehreren gleichen oder voneinander verschiedenen Reaktoren, die auf die jeweiligen Reaktionsbedingungen abgestimmt sein können, durchgeführt werden.

Die katalytische Verbrennung des Sauerstoffs bietet unter anderem den Vorteil, daß zum Start der Verbrennungsreaktion niedrigere Temperaturen anzuwenden sind als bei der nicht-katalytischen Verbrennung.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Sauerstoff aus dem Gemisch (G1) durch Reaktion des Sauerstoffs mit einer geeigneten chemischen Verbindung entfernt.

Hierbei kann die geeignete chemische Verbindung beispielsweise dem Gemisch (G1) zugegeben werden und bei geeigneten Reaktionsbedingungen mit dem im Gemisch (G1) enthaltenen Sauerstoff zur Reaktion gebracht werden. Selbstverständlich können hierbei auch zwei oder mehr geeignete Verbindungen zugegeben werden, die mit dem Sauerstoff zur Reaktion gebracht werden. Die aus dieser Reaktion resultierende Verbindung oder die resultierenden Verbindungen können, je nach Verfahrensführung, entweder im Gemisch verbleiben oder aus dem Gemisch entfernt werden.

Weiter kann die mindestens eine geeignete Verbindung, die mit dem im Gemisch (G1) enthaltenen Sauerstoff zur Reaktion gebracht wird, bereits im Gemisch (G1) enthalten sein. Selbstverständlich kann die mindestens eine Verbindung bereits im Gemisch (G1) enthalten sein und die Konzentration dieser Verbindung im Gemisch durch weitere Zugabe dieser Verbindung erhöht werden. Die Menge an Verbindung, die zusätzlich zugegeben wird, kann hierbei

beispielsweise der Menge an Sauerstoff angepaßt werden, die umgesetzt werden soll, oder auch den Reaktionsbedingungen angepaßt werden, bei denen die Reaktion mit dem Sauerstoff erfolgt.

Während hinsichtlich dieser Umsetzung des Sauerstoffs mit mindestens einer geeigneten Verbindung prinzipiell auch Reaktionen denkbar sind, die ohne Verwendung eines Katalysators ablaufen, so sind katalysierte Reaktion bevorzugt.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß das Verbrennen des Sauerstoffs oder die Umsetzung des im Gemisch (G1) enthaltenen Sauerstoffs mit mindestens einer geeigneten chemischen Verbindung katalytisch erfolgt.

An Reaktionspartnern für Sauerstoff, die dem Gemisch (G1) zugegeben werden oder die im Gemisch (G1) bereits enthalten sind, sind prinzipiell sämtliche Verbindungen zu nennen, die mit Sauerstoff reaktionsfähig sind und die destillative Abtrennung des Alkens aus dem Gemisch (G1) nicht negativ beeinflussen. Insbesondere kann das Reaktionsprodukt beziehungsweise können die Reaktionsprodukte aus der mindestens einen Verbindung und Sauerstoff im Gemisch verbleiben oder vor der destillativen Abtrennung des Alkens aus dem Gemisch (G1) durch ein geeignetes Verfahren entfernt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden im erfindungsgemäßen Verfahren Gemische (G1) eingesetzt, die neben Sauerstoff und Alken ein zu diesem Alken korrespondierendes Alkan umfassen. Der Begriff "zu einem Alken korrespondierendes Alkan" bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Alkan, in dem die mindestens eine im Alken vorliegende C-C-Doppelbindung als gesättigte C-C-Einfachbindung vorliegt.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch (G1) zusätzlich ein zu dem Alken korrespondierendes Alkan umfaßt.

Hinsichtlich der obenstehend beschriebenen Entfernung von Sauerstoff aus dem Gemisch (G1) sind hierbei besonders bevorzugt Verfahrensführungen zu nennen, gemäß denen das im Gemisch (G1) enthaltene Alkan mit Sauerstoff reagiert. Als besonders bevorzugte Ausführungsform wird das Alkan dabei unter Bildung des mit dem Alkan korrespondierenden Alkens oxydehydriert.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoff gemäß (i) durch Oxydehydrierung des Alkans unter Erhalt des Alkens aus dem Gemisch (G1) entfernt wird.

Selbstverständlich ist es hierbei denkbar, daß das Gemisch mindestens ein weiteres Alkan, das nicht mit dem im Gemisch enthaltenen Alken korrespondiert, durch Oxydehydrierung zu dem entsprechenden Alken oxydehydriert wird. Ebenso können im Gemisch (G1) zwei oder mehr Alkene und die dazu korrespondierenden Alkane enthalten sein und durch Oxydehydrierung die Alkane zu den korrespondierenden Alkenen unter Entfernung von Sauerstoff umgesetzt werden.

Insbesondere bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung folgende Alkan/Alken-Paare, wobei das Alkan durch Oxydehydrierung unter Entfernung von Sauerstoff zu dem Alken umgesetzt werden kann: Propan/Propen, Ethan/Ethen, Ethylbenzol/Styrol, Cyclohexan/Cyclohexen, Cyclohexen/Cyclohexadien, Cyclohexadien/Benzol, Cyclopentan/Cyclopenten.

Die Oxydehydrierung des mindestens einen Alkans kann sowohl katalytisch oder auch nicht-katalytisch erfolgen. Bevorzugt wird die Oxydehydrierung jedoch unter Verwen-

dung eines geeigneten Katalysators durchgeführt. Hinsichtlich dieser Katalysatoren sei unter anderem beispielsweise M. Xu, J. H. Lunsford, *React. Kinet. Catal. Lett.* 57 (1996) S. 3 11 und auf B. Delmon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 110 (1997) S. 43-59 und die darin zitierten Literaturstellen verwiesen, die diesbezüglich vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme einbezogen werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Gemisch (G1) eingesetzt, das Propen, Propan und Sauerstoff umfaßt, wobei weiter bevorzugt das Propan durch Oxydehydrierung unter Verbrauch von Sauerstoff zu Propen umgesetzt wird. Ein Vorteil hierbei ist, daß die Entfernung von Sauerstoff ein Produkt liefert, das bereits im Gemisch (G1) enthalten ist und gemäß (ii) destillativ abgetrennt wird.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch (G1) Propen, Propan und Sauerstoff umfaßt.

Wie bereits oben aufgeführt, kann aus dem Gemisch, umfassend Propan, Propen und Sauerstoff, der Sauerstoff auch durch unkatalytische oder bevorzugt durch katalytische Verbrennung entfernt werden. Ebenso kann der Sauerstoff sowohl durch Verbrennung als auch durch Oxydehydrierung des Propan entfernt werden. Insbesondere können die beiden Verfahren auch in geeigneter Weise kombiniert werden, indem beispielsweise in mindestens einem Schritt Propan zu Propen oxydehydriert wird und in mindestens einem weiteren Schritt, der oder die vor oder nach der Oxydehydrierung erfolgen kann oder können, Sauerstoff aus dem Gemisch (G1) durch Verbrennen entfernt wird. Weiter können Oxydehydrierung und Verbrennung auch gleichzeitig nebeneinander erfolgen.

Bei der Entfernung von Sauerstoff aus dem Gemisch (G1) durch Oxydehydrierung von Propan können sämtliche geeigneten Katalysatoren eingesetzt werden. Insbesondere seien hierbei die in den oben erwähnten Artikeln von M. Xu und B. Delmon beschriebenen Katalysatoren erwähnt.

Je nach Menge des im Gemisch (G1) enthaltenen Sauerstoffs, der Menge des im Gemisch (G1) enthaltenen Propan oder der Menge an Sauerstoff, die im resultierenden Gemisch (G2) enthalten sein soll, kann es notwendig sein, zusätzlich zu dem bereits im Gemisch (G1) enthaltenen Propan, das beispielsweise aus einer vorgelagerten Verfahrensstufe stammt, weiteres Propan dem Gemisch (G1) zuzuführen.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, aus Gemischen (G1) Sauerstoff zu entfernen, deren Sauerstoffgehalt weitgehend beliebig ist.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es beispielsweise möglich, dem Gemisch (G1) Alkan gezielt zuzusetzen, um die gewünschte Menge an Sauerstoff durch Oxydehydrierung zu entfernen.

Durch die wie oben beschriebenen Methoden zur Sauerstoff-Entfernung ist es möglich, die Sauerstoff-Konzentration im Gemisch (G1) auf jeden gewünschten Wert zu reduzieren, der durch die weitere Verwendung oder die weitere Aufarbeitung des resultierenden Gemisches (G2) erforderlich ist. Besonders bevorzugt, beispielsweise bei der Reduzierung des Sauerstoffgehaltes eines Gemisches, umfassend Propen, Propan und Sauerstoff, sind Sauerstoffgehalte des Leicht siederanteils des Gemisches (G2) von bevorzugt 12 Vol.-% oder weniger, besonders bevorzugt einen Sauerstoffgehalt von 8 Vol.-% oder weniger aufweist. Der Begriff "Leicht siederanteil des Gemisches (G2)" bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung den Anteil an denjenigen Verbindungen des Gemisches (G2), die einen Siedepunkt aufweisen, der kleiner dem Siedepunkt des Alkens,

beispielsweise Propen, ist. Die oben angegebenen Vol.-%-Angaben sind hierbei bezogen auf das Gesamtvolumen des gesamten Leicht siederanteils des Gemisches (G2).

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß der Leicht siederanteil des Gemisches (G2) 8 Vol.-% Sauerstoff oder weniger enthält.

Nachdem aus dem Gemisch (G1) in mindestens einer Stufe nach mindestens einem wie oben beschriebenen Verfahren Sauerstoff entfernt wurde, kann, sollte dies erforderlich sein, vor der destillativen Abtrennung des Alkens gemäß (ii) in mindestens einem weiteren Schritt das Gemisch (G2) mit mindestens einem geeigneten Feststoff in Kontakt gebracht werden, wobei dieser Feststoff reduzierende Eigenschaften hat und in der Lage ist, den Sauerstoffgehalt des Gemisches (G2) weiter zu senken.

Als Feststoffe, die diese reduzierende Eigenschaft aufweisen, sind sämtliche geeigneten einsetzbar. Unter anderem seien leicht oxidierbare Metalle wie beispielsweise Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Seltene Erden, Cu, Al, Zn und Cadmium genannt. Bevorzugt werden diese beispielsweise aufgebracht auf einem geeigneten inerten Träger eingesetzt. Besonders bevorzugt ist beispielsweise der von der Firma BASF kommerziell erhältliche Feststoff R3-11G T5x3, ein auf Mg-Silikat fein verteiltes Kupfer.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch (G2) vor der destillativen Abtrennung des Alkens mit einem Feststoff, durch den Sauerstoff, der im Gemisch (G2) enthalten ist, reduziert wird, in Kontakt gebracht wird.

Dieses Inkontaktbringen wird ganz besonders bevorzugt in Gasphasenreaktion durchgeführt, wobei als Reaktionstemperatur bevorzugt im Bereich von Raumtemperatur bis 250°C gearbeitet wird. Bevorzugt wird bei Drücken von bis zu 30 bar gearbeitet, und der Durchsatz liegt bei bevorzugt mehr als 1000, besonders bevorzugt bei mehr als 1000 bis zu 3000 Norm-m³/(m³ · h). Als Reaktor kann prinzipiell jeder geeignete Reaktor eingesetzt werden. Bevorzugt sind hierbei Rohr- oder auch Schacht-Reaktoren.

Selbstverständlich kann dieser mindestens eine Feststoff bereits während der Sauerstoff-Entfernung aus dem Gemisch (G1) durch Verbrennung oder durch Umsetzen des Sauerstoffs mit einer geeigneten Verbindung, beispielsweise bevorzugt durch Oxydehydrierung eines Alkans, mit dem Gemisch (G1) in Kontakt gebracht werden.

Der Leicht siederanteil des Gemisches (G2), dessen Sauerstoff-Gehalt durch die wie oben beschriebenen Methoden reduziert wurde, weist, wie oben beschrieben, eine Sauerstoff-Konzentration auf, die im allgemeinen im Bereich von 12 Vol.-% oder weniger, bevorzugt im Bereich von 8 Vol.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtvolumen des Leicht siederanteils von (G2), liegt.

Im Anschluß an die Entfernung von Sauerstoff aus dem Gemisch (G1) unter Erhalt des Gemisches (G2), aus dem durch Inkontaktbringen mit einem geeigneten Feststoff, wie oben beschrieben, nochmals Sauerstoff entfernt werden kann, wird aus dem Gemisch (G2) das mindestens eine Alken destillativ entfernt. Was diesen mindestens einen Destillationsschritt anbelangt, so sind sämtliche, insbesondere aus dem Stand der Technik bekannten Verfahrensführungen denkbar.

Im allgemeinen kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aus sämtlichen geeigneten, wie oben beschriebenen Gemischen (G1) Sauerstoff entfernt werden. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform werden Gemische (G1) aufgearbeitet, die aus der Herstellung eines Alkenoxides, ausgehend von Alken und einem Hydroperoxid, resultieren, wobei weiter besonders bevorzugt diese Epoxidie-

rung in Anwesenheit eines Katalysators auf Basis eines Zeoliths, vorzugsweise eines Titansilikalts durchgeführt wird.

Zeolithe an sich sind bekanntermaßen kristalline Alumosilikate mit geordneten Kanal- und Käfigstrukturen, die Mikroporen aufweisen. Der Begriff "Mikroporen", wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, entspricht der Definition in "Pure Appl. Chem." 57 (1985) S. 603-619, und bezeichnet Poren mit einem Porendurchmesser von kleiner 2 nm. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht über die bekannten Strukturen findet sich beispielsweise bei W. M. Meier, D. H. Olson und Ch. Baerlocher in "Atlas of Zeolite Structure Types", Elsevier, 4. Auflage, London 1996.

Im besonderen existieren Zeolithe, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silikatgitter anstelle des Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) vorhanden ist. Die Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind beschrieben beispielsweise in der EP-A 0 311 983 oder der EP-A 0 405 978.

Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich über eine Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa 960 cm^{-1} identifiziert werden können und sich damit von Alkalimetalltitanaten oder kristallinen und amorphen TiO_2 -Phasen unterscheiden.

Im einzelnen sind etwa Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenografischer Zuordnung zur BEA-, MOR-, MWW-, RUT-, RTH-, EUO-, FER-, FAU-, LTA-, MTT-, MTW-, CHA-, AFI-, ERI-, SOD-, RHO-, BOG-, NON-, EMT-, MTN-, HEU-, DDR-, DOH-, LTL-, NES-, KFI-, RSN-, SGT-, SGT-, MFS-, MFI-, MEL-Struktur oder einer Mischstruktur aus MFI und MEL zu nennen. Eine Vielzahl dieser Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in der oben genannten Literaturstelle von Meier et al. beschrieben.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein oxidisches Material, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß die Zeolithstruktur ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus MFI, MEL, BEA, MOR, MWW, RUT, RTH, EUO, FER, FAU, LTA, MTT, MTW, CHA, AFI, ERI, SOD, RIO, BOG, NON, EMT, MTN, HEU, DDR, DOH, LTL, NES, KFI, RSN, SGT, MFS, MTF und einer Mischstruktur aus zwei oder mehr davon.

Im allgemeinen wird der Zeolithkatalysator, vorzugsweise Titansilikalkatalysator in einem Verfahren hergestellt, das mindestens ein Kristallisationsschritt aufweist. Typischerweise stellt man beispielsweise die vorgenannten Titansilikalte dadurch her, daß man ein wäßriges Gemisch aus einer SiO_2 -Quelle, einem Titanoxid und einer stickstoffhaltigen organischen Base, wie z. B. Tetrapropylammoniumhydroxid, gegebenenfalls noch in Gegenwart von Alkalilauge, in einem Druckbehälter unter erhöhter Temperatur mehrere Stunden oder wenige Tage lang umsetzt, wobei ein kristallines Produkt erhalten wird. Dieses wird in der Regel abfiltriert, gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der stickstoffhaltigen organischen Base bei erhöhter Temperatur calciniert. In dem so erhaltenen Pulver liegt das Titan zumindest teilweise innerhalb des Zeolithgerüsts in wechselnden Anteilen mit vier-, fünf- oder sechsfacher Koordination vor (Behrens et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991, S. 678-680). Daran kann sich noch eine mehrmalige Waschbehandlung mit schwefelsaurer Wasserstoffperoxidlösung anschließen, wonach anschließend das Titanzeolith-Pulver erneut getrocknet und gebrannt werden muß, wie es etwa in

der EP-A-0 276 362 beschrieben wird. Die oben beschriebene Kristallisation des Zeolithen aus geeigneten Ausgangsstoffen durch hydrothermale Umsetzung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 50 bis 250°C über einen ausreichend langen Zeitraum durchgeführt, wobei sich temperaturbedingt ein autogener Druck einstellt. Der erhaltene Zeolith, bevorzugt der erhaltene Titansilikalt, kann, je nach Verfahrensführung, dann entweder als Pulver oder als Formkörper zur Epoxidierung eingesetzt werden.

Zur Herstellung eines Formkörpers können dabei sämtliche geeigneten Methoden angewendet werden. Im Verformungsschritt können eine oder mehrere vikositätssteigernde Substanzen als Anteigungsmittel zugegeben werden. Dafür können alle geeigneten, aus dem Stand der Technik bekannten Substanzen verwendet werden. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise Wasser sowie Mischungen von Wasser mit einer oder mehreren organischen Substanzen, sofern diese mit Wasser mischbar sind, als Anteigungsmittel verwendet. Das Anteigungsmittel kann beim späteren Calcinieren des Formkörpers wieder entfernt werden.

Vorzugsweise werden organische, insbesondere hydrophile organische Polymere wie z. B. Cellulose, Cellulosederivate wie beispielsweise Methylcellulose, Ethylcellulose oder Hexylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Ammonium(meth)acrylate, Tylose oder Gemische aus zwei oder mehr davon verwendet. Besonders bevorzugt wird Methylcellulose verwendet.

Als weitere Zusatzstoffe können Ammoniak, Amine oder aminartige Verbindungen wie z. B. Tetraalkylammoniumverbindungen oder Aminoalkoholate zugesetzt werden. Derartige weitere Zusatzstoffe sind in der EP-A 0 389 041, der EP-A 0 200 260 und der WO 95/19222 beschrieben, die diesbezüglich vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme einbezogen werden.

Statt basischer Zusatzstoffe ist es auch möglich, saure Zusatzstoffe zu verwenden. Bevorzugt sind organische saure Verbindungen, die sich nach dem Verformungsschritt durch Calcinieren herausbrennen lassen. Besonders bevorzugt sind Carbonsäuren.

Die Menge an diesen Hilfsstoffen beträgt vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den letztlich hergestellten Formkörper, wie untenstehend beschrieben.

Zur Beeinflussung von Eigenschaften des Formkörpers wie z. B. Transportporenvolumen, Transportporendurchmesser und Transportporenverteilung kann man weitere Substanzen, vorzugsweise organische Verbindungen, insbesondere organische Polymere als weitere Zusatzstoffe zugeben, die auch die Verformbarkeit der Masse beeinflussen können. Solche Zusatzstoffe sind unter anderem Alginate, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, Cellulose, Polyether, Polyester, Polyamide, Polyamide, Polyimide, Polyalkene, Polystyrole, Styrol-Copolymere, Polyacrylate, Polymethylacrylate, Fettsäuren wie beispielsweise Stearinsäure, hochmolekulare Polyalkylenglykole wie beispielsweise Polyethylen-glykol, Polypropylenglykol oder Polybutylenglykol, oder Gemische aus zwei oder mehr davon. Ebenso sind Polymerdispersionen auf Acrylatbasis, Melaminharze, Phenolharze oder Polyurethane zu nennen. Bevorzugt werden solche Verbindungen eingesetzt, die nach der Herstellung des Formkörpers rückstandslos durch Trocken- und/oder Brennschritte in geeigneter Atmosphäre und bei erhöhter Temperatur aus dem Formkörper entfernt werden können.

Das Gemisch kann vor dem eigentlichen Verformen in geeigneter Weise verdichtet werden, wobei wahlweise vor der Verdichtung das in der Regel noch pulverförmige Gemisch 10 bis 180 min im Knet- oder Extruder homogenisiert werden. Dabei wird in der Regel bei Temperaturen im

Bereich von ungefähr 10°C bis zum Siedepunkt des Anteilungsmittels und Normaldruck oder leichtem überatmosphärischem Druck gearbeitet. Das Gemisch wird solange geknetet, bis eine verstrangbare oder extrudierfähige Masse entstanden ist.

Prinzipiell können für die Knetung und die Verformung alle herkömmlichen Knet- und Verformungsvorrichtungen bzw. Verfahren, wie sie zahlreich aus dem Stand der Technik bekannt und für die Herstellung von z. B. Katalysator-Formkörpern geeignet sind, verwendet werden.

Vorzugsweise werden Verfahren verwendet, bei denen die Verformung durch Extrusion in üblichen Extrudern, beispielsweise zu Strängen mit einem Durchmesser von üblicherweise ungefähr 1 bis ungefähr 10 mm, insbesondere ungefähr 1,5 bis ungefähr 5 mm erfolgt. Derartige Extrusionsvorrichtungen werden beispielsweise in Ullmanns "Enzyklopädie der Technischen Chemie", 4. Auflage, Bd. 2 (1972), S. 295 ff. beschrieben. Neben der Verwendung eines Extruders wird ebenfalls vorzugsweise eine Strangpresse verwendet.

Durch die Wahl geeigneter Matrizen kann die geometrische Form des Formkörpers, insbesondere der Strangdurchmesser und die Querschnittsform, beeinflußt werden. Letztere kann in breiter Art und Weise variiert werden, indem man beispielsweise Waben-, Kleeblatt-, Wagenrad-, Stern-, Hohlstrang- oder andere Formen herstellt. Durch Agglomerationstechniken kann der Formkörper ernerfindungsgemäßen Verfahren ebenso in Kugelform mit variablem Durchmesser hergestellt werden.

Die Extrudate sind entweder Stränge oder Wabenkörper. Die Form der Waben ist beliebig. Es kann sich dabei beispielsweise um Rundstränge, Hohlstränge oder sternförmige Stränge handeln. Auch der Durchmesser der Waben ist beliebig. Über die äußere Form sowie den Durchmesser entscheiden in der Regel die prozeßtechnischen Anforderungen, die durch das Verfahren, in dem der Formkörper eingesetzt werden soll, vorgegeben werden.

Nach Beendigung des Strangpressens oder des Extrudierens werden die erhaltenen Formkörper bei im allgemeinen 50 bis 250°C, bevorzugt 80 bis 250°C bei Drücken von im allgemeinen 0,01 bis 5 bar, bevorzugt 0,05 bis 1,5 bar im Laufe von ungefähr 1 bis 20 h getrocknet.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das oxidische Material, gleich ob als Formkörper oder als Pulver, vor der weiteren Umsetzung gemäß (b) calciniert. Diese anschließende Calcinierung erfolgt bei Temperaturen von im allgemeinen im Bereich von Raumtemperatur bis zu 1200°C, bevorzugt im Bereich von 300 bis 800 °C und besonders bevorzugt von 450 bis 700°C. Der Druckbereich wird ähnlich dem der Trocknung gewählt.

Die Calcinierung findet in oxidierender oder reduzierender Atmosphäre statt. In der Regel wird in sauerstoffhaltiger Atmosphäre calciniert, wobei der Sauerstoffgehalt 0,1 bis 90 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 22 Vol.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 10 Vol.-% beträgt. Die Dauer der Calcinierung kann, bei Verwendung des oxidischen Materials als Katalysator, derart angepaßt werden, daß beispielsweise eine erwünschte Kombination aus katalytischer Aktivität und mechanischer Stabilität erreicht wird.

Selbstverständlich können die oben beschriebenen Stränge oder Extrudate konfektioniert werden. Sämtliche Verfahren zur Zerkleinerung sind dabei denkbar, beispielsweise durch Splittung oder Brechen der Formkörper, ebenso wie weitere chemische Behandlungen, wie beispielsweise oben beschrieben. Findet eine Zerkleinerung statt, wird dabei vorzugsweise Granulat oder Splitt mit einem Partikeldurchmesser von 0,1 bis 5 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm erzeugt.

Dieses Granulat oder dieser Splitt und auch auf anderem Wege erzeugte Formkörper enthalten praktisch keine feinkörnigeren Anteile als solche mit ungefähr 0,1 mm Mindestdurchmesser.

Als Alken, das epoxidiert wird, werden besonders bevorzugt eines oder mehrere der im folgenden aufgeführten eingesetzt:

Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, Butadien, Pentene, Piperlylen, Hexene, Hexadiene, Heptene, Octene, Diisobuten, Trimethylpenten, Nonene, Dodecen, Tridecen, Tetra- bis Eicosene, Tri- und Tetrapropen, Polybutadiene, Polyisobutene, Isoprene, Terpene, Geraniol, Linalool, Linalylacetat, Methylencyclopropan, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Cyclohepten, Vinylcyclohexan, Vinylloxiran, Vinylcyclohexen, Styrol, Cycloocten, Cyclooctadien, Vinyl-norbornen, Inden, Tetrahydroinden, Methylstyrol, Dicyclopentadien, Divinylbenzol, Cyclododecen, Cyclododecatrien, Stilben, Diphenylbutadien, Vitamin A, Betacarotin, Vinylidenfluorid, Allylhalogenide, Crotylchlorid, Methallylchlorid, Dichlorbuten, Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, Butendiole, Cyclopentendiole, Pentenole, Octadienole, Tridecenole, ungesättigte Steroide, Ethoxyethen, Isoeugenol, Anethol, ungesättigte Carbonsäuren wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Vinyllessigsäure, ungesättigte Fettsäuren, wie z. B. Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure, natürlich vorkommende Fette und Öle.

Vorzugsweise eignen sich für die Epoxidation Alkene mit 2 bis 8 C-Atomen, weiter bevorzugt Ethen, Propen oder Buten, und insbesondere Propen. Als Hydroperoxid wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt Wasserstoffperoxid eingesetzt.

Im Rahmen der Epoxidierung entsteht hierbei vorzugsweise ein Gemisch, das Alkenoxid, Lösungsmittel sowie nicht-umgesetztes Alken sowie Sauerstoff und weitere Verbindungen, die einen Siedepunkt aufweisen, der unter dem des Alkenoxids liegt. Insbesondere bei der Epoxidierung von Propen weist das eingesetzte Propen, je nach Reinheitsgrad, einen Propangehalt von bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Propen und Propan, auf. Demgemäß enthält auch das Gemisch, das als Rohaustrag aus der Epoxidation von Propen entsteht, eine bestimmte Menge Propan.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein integriertes Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid, in dem

(a) Propen und Wasserstoffperoxid in einem Lösungsmittel in Anwesenheit eines Zeolith-, vorzugsweise eines Titansilikat-Katalysators zu Propylenoxid unter Erhalt eines Gemisches (G0) gesetzt werden,

(b) das aus (a) resultierende Gemisch (G0), das Propylenoxid, Lösungsmittel, nicht-umgesetztes Propen, im Propen-Edukt enthaltendes Propan sowie Sauerstoff und weitere chemische Verbindungen, die einen im Vergleich zu Propen niedrigeren Siedepunkt aufweisen, umfaßt, destillativ derart aufgetrennt wird, daß ein Gemisch erhalten wird, das im wesentlichen Propylenoxid und Lösungsmittel umfaßt, und ein Gemisch (G1) erhalten wird, das im wesentlichen Propen, Propan, Sauerstoff sowie die weiteren chemischen Verbindungen, die einen im Vergleich zu Propen niedrigeren Siedepunkt aufweisen, umfaßt,

(c) aus dem Gemisch (G1) durch einen katalytischen Prozeß Sauerstoff unter Erhalt eines Gemisches (G2), umfassend Propen, entfernt wird,

(d) aus dem Gemisch (G2) destillativ Propen abgetrennt wird und in (a) rückgeführt wird.

Ebenfalls bevorzugt ist ein integriertes Verfahren, indem nach (c), aber vor (d) das Gemisch (G2) mit einem für Sauerstoff reduzierend wirkenden Feststoff in Kontakt gebracht wird. Bezüglich dieses Feststoffes kann auf die weiter oben beschriebenen Ausführungsformen verwiesen werden.

Das Gemisch (G1), das aus den Leichtsiederkomponenten des Gemisches (G0) besteht, weist, je nach Propangehalt des eingesetzten Propens, wie oben beschrieben, einen Propangehalt im Bereich von 0,5 bis zu 85 Vol.-% auf.

Als weitere Komponenten, die das Gemisch (G1) im vorstehend beschriebenen integrierten Verfahren aufweist, sind, neben Sauerstoff, unter anderem etwa Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasserstoff oder Ethan zu nennen, die entweder im eingesetzten Propen enthalten waren oder als Nebenprodukte der Epoxidation gebildet werden. Die Sauerstoffkonzentration des Gemisches (G1) in diesem integrierten Verfahren liegt im allgemeinen im Bereich von bis zu 11 Vol.-%.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung auch ein integriertes Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß der katalytische Prozeß gemäß (c)

- die katalytische Oxydehydrierung des in (G1) enthaltenen Propans unter Erhalt von Propen, oder
- die katalytische Verbrennung des Sauerstoffs, wobei als Katalysator ein Pd/Al₂O₃-Katalysator eingesetzt wird, oder
- eine Kombination dieser Methoden

ist.

Das gemäß (d) destillativ abgetrennte Propen kann, falls erforderlich, vor der Rückführung als Edukt in (a) noch einer oder mehreren Reinigungsstufen unterzogen werden, wobei hier sämtliche, aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren möglich sind.

In einer weiteren möglichen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann ein Teil des Stromes (G1) aus dem Prozeß ausgeschleust werden und beispielsweise einem oder mehreren anderen Prozessen zugeführt werden. Ebenso ist es denkbar, den Teil des Stromes (G1), der aus dem Prozeß ausgeschleust wurde, mit dem Strom (G2), der aus dem Teil des Stroms (G1) resultiert, der nicht ausgeschleust wurde und aus dem der Sauerstoff nach einer der oben beschriebenen Methoden entfernt wurde, wieder zusammenzuführen und aus dem resultierenden Produktstrom entsprechend (d) Alken destillativ abzutrennen.

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

Epoxidation von Propen

In einem Rührautoklav mit 120 ml Inhalt wurden 40 g Methanol, 5,6 g pulverförmiger TS-1-Katalysator, hergestellt wie beispielsweise in DE-A 41 38 155 beschrieben, und 7,8 g Propen ("chemical grade", 95 Vol.-% Propen und 5 Vol.-% Propan) vorgelegt.

Das Gemisch wurde auf 23°C abgekühlt. Danach wurden dem Gemisch 7,7 g einer kommerziellen 50%igen Lösung von Wasserstoffperoxid auf einmal zugegeben, wobei die Temperatur bis auf 150°C und der Druck bis auf 19 bar stieg.

Nachdem die Umsetzung beendet war, wurde der Autoklav auf 20°C abgekühlt und die Gasphase mittels Gaschro-

matographie untersucht. Sie hatte folgende Zusammensetzung:

Propen:	64,1 Vol.-%
Propan:	7,5 Vol.-%
Sauerstoff:	24,9 Vol.-%
CO ₂ :	0,7 Vol.-%
CO:	0,08 Vol.-%
H ₂ :	0,3 Vol.-%

Beispiel 2

Epoxidation von Propen

Beispiel 1 wurde mit folgenden Änderungen wiederholt: die Dosierung des Wasserstoffperoxids und die Kühlung wurden so eingestellt, daß die Reaktionstemperatur nicht über 35°C stieg. Nachdem die Umsetzung beendet war, wurde der Autoklav auf 20°C abgekühlt und die Gasphase mittels Gaschromatographie untersucht. Sie hatte folgende Zusammensetzung:

Propen:	44,1 Vol.-%
Propan:	51,0 Vol.-%
Sauerstoff:	0,6 Vol.-%
CO ₂ :	0,01 Vol.-%
CO:	< 0,01 Vol.-%
H ₂ :	< 0,01 Vol.-%

Beispiel 3

Umsetzung des Gasgemisches aus Beispiel 2 mit einem Propen-Oxydehydrierungskatalysator

Der Oxydehydrierungskatalysator (LiCl/TiO₂) wurde präpariert wie in Xu, Lunsford, React. Kinet. Catal. Lett. 57 (1996) S. 3-11 angegeben. Als Träger wurden vorgeformte TiO₂ (99% Rutil)-Stränge mit einem Durchmesser von 2 mm verwendet. Ein Rohrreaktor (Länge = 24 cm, Durchmesser = 12 mm) wurde mit Katalysatorsplit (ungefähr 1 mm) gefüllt und unter einem Stickstoffstrom auf 585°C erhitzt.

Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Stickstoff abgestellt und ein Gasgemisch mit einer Zusammensetzung wie in Beispiel 2 mit 500 ml/min bei Normaldruck durch den Reaktor geleitet (entspricht einer Leerrohr-Verweilzeit von ca. 3 s).

Nach einer Stunde wurde eine Probe des gasförmigen Reaktorausstrages mittels Gaschromatographie untersucht. Das Gemisch zeigte folgende Zusammensetzung:

Propen:	47,4 Vol.-%
Propan:	46,9 Vol.-%
Sauerstoff:	0,01 Vol.-%
CO ₂ :	0,4 Vol.-%
CO:	0,3 Vol.-%
H ₂ :	< 0,01 Vol.-%
Methan:	0,5 Vol.-%
Ethan:	1,9 Vol.-%

Die Konzentration von Sauerstoff in dem Gemisch, das alle Komponenten mit einem Siedepunkt unterhalb dem Siedepunkt von Propen enthält, beträgt jetzt nur noch 0,3 Vol.-%. Somit ist eine gefahrlose Destillation dieses Gasgemisches zur Rückführung des Propens möglich.

Beispiel 4

Umsetzung des Gasgemisches aus Beispiel 2 mit einem Verbrennungskatalysator

Der Reaktor aus Beispiel 3 wurde mit einem kommerziellen Verbrennungskatalysator auf Basis von Palladium (0,5 Gew.-%) auf einem gamma-Al₂O₃-Träger in Form von Kugeln mit einem Durchmesser von etwa 2 mm gefüllt. Der Reaktor wurde unter einem Stickstoffstrom auf 350°C erhitzt. Anschließend wurde der Stickstoffstrom abgestellt und ein Gasgemisch mit der Zusammensetzung, die im Beispiel 2 angegeben wurde, durch den Katalysator geleitet (Durchfluß = 500 ml/min bei Normaldruck). Die Regelung der Reaktorheizung wurde so eingestellt, daß die Austrittstemperatur des Gasgemisches etwa 350°C betrug. Nach 1 Stunde im Betrieb wurde das aus dem Reaktor austretende Gasgemisch mit Gaschromatographie analysiert. Das Gemisch hatte folgende Zusammensetzung:

Propen:	49,6 Vol.-%
Propan:	40,1 Vol.-%
Sauerstoff:	0,009 Vol.-%
CO ₂ :	0,1 Vol.-%
CO:	0,9 Vol.-%
H ₂ :	< 0,01 Vol.-%
Methan:	1,5 Vol.-%
Ethan:	3,4 Vol.-%

Die Konzentration von Sauerstoff in dem Gemisch, das alle Komponenten mit einem Siedepunkt unterhalb dem Siedepunkt von Propen enthält, beträgt jetzt nur noch 0,2 Vol.-%. Somit ist eine gefahrlose Destillation dieses Gasgemisches zur Rückführung des Propens möglich.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufarbeitung eines Gemisches (G1), umfassend ein Alken und Sauerstoff, in dem
 - (i) Sauerstoff nicht-destillativ aus dem Gemisch (G1) unter Erhalt eines Gemisches (G2) entfernt wird und
 - (ii) aus dem Gemisch (G2) das Alken destillativ abgetrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß gemäß (i) Sauerstoff
 - durch Verbrennen des Sauerstoffs oder
 - durch Umsetzen des im Gemisch (G1) enthaltenen Sauerstoffs mit mindestens einer geeigneten chemischen Verbindung oder
 - durch eine Kombination aus diesen Methoden aus dem Gemisch (G1) entfernt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verbrennen oder die Umsetzung des im Gemisch (G1) enthaltenen Sauerstoffs mit mindestens einer geeigneten chemischen Verbindung katalytisch erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch (G1) zusätzlich ein zu dem Alken korrespondierendes Alkan umfaßt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoff gemäß (i) durch Oxydehydrierung des Alkans unter Erhalt des Alkens aus dem Gemisch (G1) entfernt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch (G1) Propen,

Propan und Sauerstoff umfaßt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Leichtsiederanteil des Gemisches (G2) 8 Vol.-% Sauerstoff oder weniger enthält.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch (G2) vor der destillativen Abtrennung des Alkens mit einem Feststoff, durch den Sauerstoff, der im Gemisch (G2) enthalten ist, reduziert wird, in Kontakt gebracht wird.

9. Integriertes Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid, in dem

(a) Propen und ein Hydroperoxid in einem Lösungsmittel in Anwesenheit eines Zeolith-, vorzugsweise eines Titansilikat-Katalysators zu Propylenoxid unter Erhalt eines Gemisches (G0) gesetzt werden,

(b) das aus (a) resultierende Gemisch (G0), das Propylenoxid, Lösungsmittel, nicht-umgesetztes Propen, im Propen-Edukt enthaltendes Propan sowie Sauerstoff und weitere chemische Verbindungen, die einen im Vergleich zu Propen niedrigeren Siedepunkt aufweisen, umfaßt, destillativ derart aufgetrennt wird, daß ein Gemisch erhalten wird, das im wesentlichen Propylenoxid und Lösungsmittel umfaßt, und ein Gemisch (G1) erhalten wird, das im wesentlichen Propen, Propan, Sauerstoff sowie die weiteren chemischen Verbindungen, die einen im Vergleich zu Propen niedrigeren Siedepunkt aufweisen, umfaßt,

(c) aus dem Gemisch (G1) durch einen katalytischen Prozeß Sauerstoff unter Erhalt eines Gemisches (G2), umfassend Propen, entfernt wird,

(d) aus dem Gemisch (G2) destillativ Propen abgetrennt wird und in (a) rückgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der katalytische Prozeß gemäß (c)

- die katalytische Oxydehydrierung des in (G1) enthaltenen Propans unter Erhalt von Propen, oder
- die katalytische Verbrennung des Sauerstoffs, wobei als Katalysator ein Pd/Al₂O₃-Katalysator eingesetzt wird, oder
- eine Kombination dieser Methoden

ist.